



JP63296002

Biblio

Page 1

esp@cenet



## SURFACE REFORMING METHOD FOR INORGANIC COATING FILM

Patent Number: JP63296002  
Publication date: 1988-12-02  
Inventor(s): OKANOE ETSUO; others: 02  
Applicant(s): SEIKO EPSON CORP  
Requested Patent: ☐ JP63296002  
Application Number: JP19870132630 19870528  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02B1/10; C03C17/42; G02B1/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP7119842B

### Abstract

**PURPOSE:** To impart water repellency to the surface of an inorg. coating film and to prevent generation of a burnt deposit by bringing a specific compsn. into reaction with said film or adsorbing the compsn. thereon.

**CONSTITUTION:** The compsn. consisting of the silane compd. expressed by the formula or a mixture contg.  $\geq 1$  kinds of the oligomers or the polymers thereof is brought into reaction with the inorg. coating film or adsorbed thereon. In the formula,  $R<1>$  denotes an org. group contg. fluorine;  $R<2>$ - $R<4>$  denote H, org. group;  $a \leq a \leq 3$ ,  $0 \leq b \leq 2$ ,  $1 \leq c \leq 3$ . For example, the inorg. coating film is formed on a synthetic resin lens by executing an antireflection treatment by a vacuum deposition method or the like and thereafter, the surface of said film is reformed by a method of immersing the lens into a soln. contg. the compd. expressed by the formula (e.g.: ethyltriaminosilane) and subjecting the film further to a heating treatment or other methods.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

特公平7-119842号

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

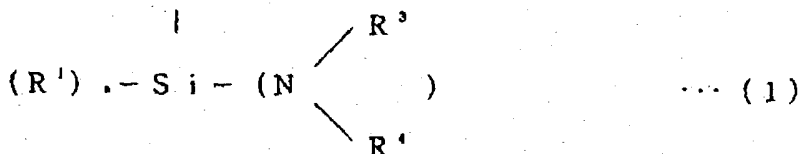
## [Claim(s)]

[Claim 1] On the monolayer or the multilayer inorganic coat film with which the maximum surface prepared in the base-material upper part mainly consists of a silicon dioxide. The constituent containing the silane compound shown by following the (1) formula, its oligomer, or at least one or more sorts of polymer is made to react or adsorb. And the silane compound shown by following the (1) formula or its oligomer, Or optical goods which have the inorganic coat film characterized by the quiescence contact angle to the water of the front face of the aforementioned inorganic coat film to which the constituent containing at least one or more sorts of polymer was made to react or stick being 101 degrees or more.

[Claim 2] The aforementioned inorganic coat films are optical goods which have the inorganic coat film given in the 1st term of a patent claim characterized by being the antireflection film formed on the lens made of synthetic resin, or the lens made of synthetic resin which has a hard-coat layer.

[Claim 3] The process which prepares the monolayer or the multilayer inorganic coat film with which the maximum surface mainly consists of a silicon dioxide in the base-material upper part, The silane compound shown in the aforementioned inorganic coat film by following the (1) formula, or its oligomer, Or it has the process to which the film which consists of a constituent containing at least one or more sorts of polymer is made to react or stick. The manufacture method of optical goods of having the inorganic coat film characterized by making into 101 degrees or more the quiescence contact angle to the water of the front face of the aforementioned inorganic coat film which applied the constituent containing the silane compound shown by following the (1) formula, its oligomer, or at least one or more sorts of polymer.

(R<sup>2</sup>)



(Hydrogen or an organic machine, and a.b.c are organic machines with which R1 contains a fluorine here, and R2, R3, and R4 are the following ranges, respectively.) 1 ≤ a ≤ 3, 0 ≤ b ≤ 2, 1 ≤ c ≤ 3

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-119842

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)12月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 1/10

A

発明の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-132630

(22) 出願日 昭和62年(1987)5月28日

(65) 公開番号 特開昭63-296002

(43) 公開日 昭和63年(1988)12月2日

(71) 出願人 999999999

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 岡上 悦男

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 中島 幹人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 最上 隆夫

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

審査官 向後 晋一

(56) 参考文献 特開 昭60-258190 (J P, A)

特開 昭58-213653 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 無機コート膜を有する光学物品及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上方に設けられた最表層が主として二酸化珪素からなる単層または多層の無機コート膜に、下記(1)式で示されるシラン化合物あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を反応あるいは吸着させ、かつ下記(1)式で示されるシラン化合物あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を反応あるいは吸着させた前記無機コート膜の表面の水に対する静止接触角が101度以上であることを特徴とする無機コート膜を有する光学物品。

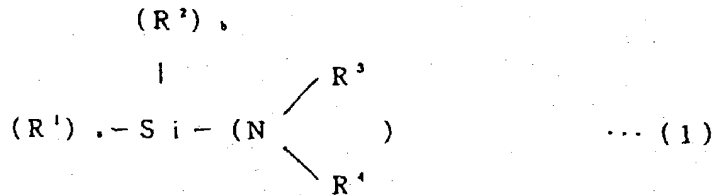
【請求項2】 前記無機コート膜は、合成樹脂製レンズ、またはハードコート層を有する合成樹脂製レンズ上に形

10

2

成された反射防止膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機コート膜を有する光学物品。

【請求項3】 基材上方に最表層が主として二酸化珪素からなる単層または多層の無機コート膜を設ける工程、前記無機コート膜に、下記(1)式で示されるシラン化合物あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物からなる膜を反応あるいは吸着させる工程を有し、下記(1)式で示されるシラン化合物あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を塗布した前記無機コート膜の表面の水に対する静止接触角を101度以上とすることを特徴とする無機コート膜を有する光学物品の製造方法。



(ここでR<sup>1</sup>はフッ素を含む有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素または有機基、a、b、cはそれぞれ次の範囲である。1 ≤ a ≤ 3、0 ≤ b ≤ 2、1 ≤ c ≤ 3)

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、無機コート膜を有する光学物品及びその製造方法に関する。

【従来の技術】

真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などによって得られる無機コート膜は、眼鏡、レンズ、ディスプレイ装置のパネル等、光学材料の反射防止膜、ハードコート膜、各種機能性膜等に広く用いられている。特に二酸化珪素膜は、その基板との付着力、硬度、取扱易さ等の点で幅広く使用されている。

また、表面改質に関しては、無機コート膜に係わらず、アルコキシシラン、ハロゲン化シラン、アルキルポリシロキサンを用いた処理方法が開示されている。(例えば、特公昭35-9760号公報、特開昭49-12833号公報、特公昭50-15473号公報、特開昭61-130902号公報など)

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、これら無機コート膜の表面には、表面に付着した水滴の乾燥過程に於て、光学ガラスに発生するヤケ現象似にヤケが発生し、外観、光学特性などに好ましくない影響を及ぼしている。特に眼鏡レンズは、玉摺加工時及び使用時に水滴が付着し易く、水滴が付着した状態で短時間でも放置すると、ヤケが発生していた。一般に光学ガラスに発生するヤケの原因は次の様に考えられている。先ず、表面に付着した水滴にガラス内部のイオンであるNa<sup>+</sup>、Ba<sup>+</sup>、Pb<sup>+</sup>等が溶け出し、水滴がアルカリ性の溶液となる。次に、この溶液と空気中のCO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等の酸性ガスが反応し、NaSO<sub>4</sub>、BaCO<sub>3</sub>、PbCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、PbSO<sub>4</sub>等が化合物として生成し、表面に残りヤケの原因となる。一方、合成樹脂性基板表面に形成した二酸化珪素膜などの無機コート膜には、陽イオンが含まれておらず、発生するヤケの原因は、未だ不明の所が多かった。本発明

\* 明者らが、実験、分析を行った結果、これらのコート膜上に発生するヤケの原因は、付着した水滴から生ずる珪素化合物を中心とした蒸発残留物が、表面に強固に付着して起こることが判明した。このことは以下に述べる事実から明らかにされた物である。

① 超純水をコート膜表面に付着させた場合、ヤケは発生しない。(光学ガラスに発生するヤケの生成過程では、超純水に於てもヤケは発生する。)

② 透過型電子顕微鏡(TEM)により、ヤケの発生したコート膜表面付近を断面観察したところ、表面に付着物が観察された。

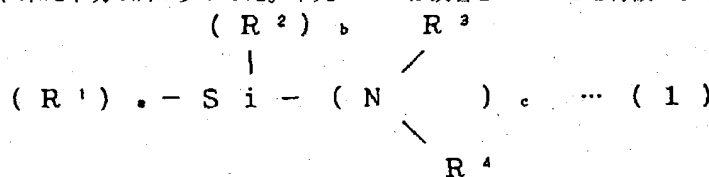
③ ②で観察された付着物の元素分析を行ったところ、Siが主に検出された。

そこで本発明は、この様な問題点を解決するもので、その目的とするところは、無機コート膜の表面状態を改質し、この問題を解決できうる機能を表面に持たせるところにある。

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明の無機コート膜を有する光学物品及びその製造方法は、最表層が主として二酸化珪素からなる単層または多層の無機コート膜に、下記式(1)で示されるシラン化合物、あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む混合物よりなる組成物を反応あるいは吸着させ、かつ処理した表面の水に対する静止接触角が100度以上であることを特徴とする。さらには、最表層が主として二酸化珪素からなる無機コート膜に、下記(1)式で表されるシラン化合物、あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を塗布し、しかる後乾燥することを特徴とする。

さらに、最表層が主として二酸化珪素からなる無機コート膜に、真空中或は大気中で気体の下記(1)式で表されるシラン化合物、あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を反応あるいは吸着させたことを特徴とする。



(ここでR<sup>1</sup>はフッ素を含む有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素または有機基、a、b、cはそれぞれの次の範囲である。1 ≤ a ≤ 3、0 ≤ b ≤ 2、1 ≤ c ≤ 3)

前記に示した様に、無機コート膜の表面でのヤケの発生原因は、水滴中の成分が蒸発残留物として表面に付着するためである。蒸発残留物の成分はSiを中心としてお

り、二酸化珪素の様な無機コート膜との親和性が大きく、コート膜表面と強固に付着していると考えられる。ヤケの発生を防ぐには、無機コート膜表面を改質し、表面と蒸発残留物との親和性を小さくすることが必要である。

鋭意研究の結果、撥水性を表面に持たせることにより、蒸発残留物の無機コート膜表面との付着強度が弱まり、たとえ表面に残留物が残っても、布等で軽く拭き取れることが判った。さらに、撥水性を持たせることにより、水滴自体も表面に付着しにくくなり、ヤケの発生低下に役立つことも判った。ここで言う撥水性の基準としては、純水の表面に対する接触角が100°以上あるのが望ましい。

また、無機コート膜に処理を行うには、すでに基材上に存在しているコート膜の性質、密着性、耐久性を低下させることなく処理を行なう必要がある。特に合成樹脂製基板上に設けた無機コート膜に処理を行う場合、高温で処理を行なうと、無機コート膜にクラックが発生し、外観、耐久性が著しく低下する。従って、処理前の密着性、耐久性、外観、反射防止における分光特性などに悪影響を与えない程度の処理層の厚み、温度範囲、環境で処理できることが望ましい。

基材表面に撥水性を付与するには、従来から用いられているシリコンオイルを薄く塗布したり、四フッ化エチレンを基材表面に形成させて表面の撥水性を高める方法が知られている。しかし、これらの方法は、処理剤が、表面と反応するわけではなく化学的には表面と結合しているとは言えない。その為、拭きや溶剤で容易に表面から処理剤が脱落していた。

一方、本発明で無機コート膜表面との反応、あるいは吸着に用いる物質は、処理温度範囲が常温付近から高温までと広く、上記の条件を満足し、常温に於いても十分な処理膜が得られる。また、従来使用されている撥水処理剤であるアルコキシシラン、ハロゲン化シラン、アルキルポリシロキサンなどと比較して、取扱も簡単で、液の寿命も長い。

本発明に用いる物質として、次のような物が挙げられる。

- 2、2、2-トリフルオロエチルトリアミノシラン、3、
- 3、3-トリフルオロプロピルトリアミノシラン、2、
- 2、2、3、3、3-ヘキサフルオロトリアミノシラン、4、4、4-トリフルオロブチルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロエチル)エチルトリアミノシラン、5、
- 5、5-トリフルオロベンチルトリアミノシラン、3-
- (パーフルオロエチル)プロピルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロプロピル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロプロピルメチル)トリアミノシラン、
- (パーフルオロブチルメチル)トリアミノシラン、6、
- 6、6-トリフルオロヘキシルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロエチル)ブチルトリアミノシラン、3-

- (パーフルオロプロピル)プロピルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロブチル)エチルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロベンチル)メチルトリアミノシラン、7、
- 7、7-トリフルオロヘプチルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロエチル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロプロピル)ブチルトリアミノシラン、3-
- (パーフルオロブチル)プロピルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロベンチル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロヘキシルメチル)トリアミノシラン、8、
- 8、8-トリフルオロオクチルトリアミノシラン、6-
- (パーフルオロエチル)ヘキシルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロプロピル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロブチル)トリアミノシラン、3-
- (パーフルオロベンチル)ブチルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロヘキシル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロヘプチルメチル)トリアミノシラン、9、9、9-
- トリフルオロノニルトリアミノシラン、7-
- (パーフルオロエチル)ヘプチルトリアミノシラン、6-
- (パーフルオロプロピル)ヘキシルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロブチル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロベンチル)ブチルトリアミノシラン、3-
- (パーフルオロヘキシル)プロピルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロヘプチル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロオクチルメチル)トリアミノシラン、10、10、10-
- トリフルオロデシルトリアミノシラン、8-
- (パーフルオロエチル)オクチルトリアミノシラン、7-
- (パーフルオロプロピル)ヘプチルトリアミノシラン、6-
- (パーフルオロブチル)ヘキシルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロベンチル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロヘキシル)ブチルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロオクチル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロノニルメチル)トリアミノシラン、11、11、11-
- トリフルオロウンデシルトリアミノシラン、9-
- (パーフルオロエチル)ノニルトリアミノシラン、8-
- (パーフルオロプロピル)オクチルトリアミノシラン、7-
- (パーフルオロブチル)ヘプチルトリアミノシラン、6-
- (パーフルオロベンチル)ヘキシルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロヘキシル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロヘプチル)ブチルトリアミノシラン、3-
- (パーフルオロオクチル)プロピルトリアミノシラン、2-
- (パーフルオロノニル)エチルトリアミノシラン、
- (パーフルオロデシルメチル)トリアミノシラン、12、12、12-
- トリフルオロドデシルトリアミノシラン、10-
- (パーフルオロエチル)デシルトリアミノシラン、9-
- (パーフルオロプロピル)ノニルトリアミノシラン、8-
- (パーフルオロブチル)オクチルトリアミノシラン、7-
- (パーフルオロベンチル)ヘプチルトリアミノシラン、6-
- (パーフルオロヘキシル)ヘキシルトリアミノシラン、5-
- (パーフルオロヘプチル)ベンチルトリアミノシラン、4-
- (パーフルオロオクチル)ブチルトリアミノシラン、3-

フルオロノニル) プロビルトリアミノシラン, 2- (パーフルオロデシル) エチルトリアミノシラン, (パーフルオロウンデシルメチル) トリアミノシラン, 13, 13, 13-トリフルオロトリデシルトリアミノシラン, 11- (パーフルオロエチル) ウンデシルトリアミノシラン, 10- (パーフルオロプロビル) デシルトリアミノシラン, 9- (パーフルオロブチル) ノニルトリアミノシラン, 8- (パーフルオロベンチル) オクチルトリアミノシラン, 7- (パーフルオロヘキシル) ヘブチルトリアミノシラン, 6- (パーフルオロヘブチル) ヘキシルトリアミノシラン, 5- (パーフルオロオクチル) ベンチルトリアミノシラン, 4- (パーフルオロノニル) ブチルトリアミノシラン, 3- (パーフルオロデシル) プロビルトリアミノシラン, 2- (パーフルオロウンデシル) エチルトリアミノシラン, (パーフルオロドデシルメチル) トリアミノシラン, ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) ジアミノシラン, ビス (3, 3, 3-トリフルオロプロビル) ジアミノシラン, ビス (2, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ) ジアミノシラン, ビス (4, 4, 4-トリフルオロブチル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロエチル) エチル) ジアミノシラン, ビス (5, 5, 5-トリフルオロベンチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロエチル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロプロビル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロプロビルメチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロブチルメチル) ジアミノシラン, ビス (6, 6, 6-トリフルオロヘキシル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロエチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロプロビル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロブチル) エチル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロベンチル) メチル) ジアミノシラン, ビス (7, 7, 7-トリフルオロヘブチル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロエチル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロプロビル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロブチル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロベンチル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロヘキシルメチル) ジアミノシラン, ビス (8, 8, 8-トリフルオロオクチル) ジアミノシラン, ビス (6- (パーフルオロエチル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロプロビル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロブチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロベンチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロヘキシル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロベブチルメチル) ジアミノシラン, ビス (9, 9, 9-トリフルオロノニル) ジアミノシラン, ビス (7- (パーフルオロエチル) ヘブチル) ジアミノシラン, ビス

(6- (パーフルオロプロビル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロブチル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロベンチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロヘキシル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロヘブチル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロオクチルメチル) ジアミノシラン, ビス (10, 10, 10-トリフルオロデシル) ジアミノシラン, ビス (8- (パーフルオロエチル) オクチル) ジアミノシラン, ビス (7- (パーフルオロプロビル) ヘブチル) ジアミノシラン, ビス (6- (パーフルオロブチル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロベンチル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロヘキシル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロヘブチル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロオクチル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロノニルメチル) ジアミノシラン, ビス (11, 11, 11-トリフルオロウンデシル) ジアミノシラン, ビス (9- (パーフルオロエチル) ノニル) ジアミノシラン, ビス (8- (パーフルオロプロビル) オクチル) ジアミノシラン, ビス (7- (パーフルオロブチル) ヘブチル) ジアミノシラン, ビス (6- (パーフルオロベンチル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロヘキシル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロヘブチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロオクチル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロノニル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロデシルメチル) ジアミノシラン, ビス (12, 12, 12-トリフルオロドデシル) ジアミノシラン, ビス (10- (パーフルオロエチル) デシル) ジアミノシラン, ビス (9- (パーフルオロプロビル) ノニル) ジアミノシラン, ビス (8- (パーフルオロブチル) オクチル) ジアミノシラン, ビス (7- (パーフルオロベンチル) ヘブチル) ジアミノシラン, ビス (6- (パーフルオロヘキシル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフルオロヘブチル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4- (パーフルオロオクチル) ブチル) ジアミノシラン, ビス (3- (パーフルオロノニル) プロビル) ジアミノシラン, ビス (2- (パーフルオロデシル) エチル) ジアミノシラン, ビス (パーフルオロウンデシルメチル) ジアミノシラン, ビス (13, 13, 13-トリフルオロトリデシル) ジアミノシラン, ビス (11- (パーフルオロエチル) ウンデシル) ジアミノシラン, ビス (10- (パーフルオロプロビル) デシル) ジアミノシラン, ビス (9- (パーフルオロブチル) ノニル) ジアミノシラン, ビス (8- (パーフルオロベンチル) オクチル) ジアミノシラン, ビス (7- (パーフルオロヘキシル) ヘブチル) ジアミノシラン, ビス (6- (パーフルオロヘブチル) ヘキシル) ジアミノシラン, ビス (5- (パーフル

オロオクチル) ベンチル) ジアミノシラン, ビス (4-  
 (パーフルオロノニル) ブチル) ジアミノシラン, ビス  
 (3- (パーフルオロデシル) プロピル) ジアミノシラ  
 ン, ビス (2- (パーフルオロウンデシル) エチル) ジ  
 アミノシラン, ビス (パーフルオロドデシルメチル) ジ  
 アミノシラン, トリス (2, 2, 2-トリフルオロエチ  
 ル) アミノシラン, トリス (3, 3, 3-トリフルオロ  
 プロピル) アミノシラン, トリス (2, 2, 2, 3,  
 3, 3-ヘキサフルオロ) アミノシラン, トリス (4,  
 4, 4-トリフルオロブチル) アミノシラン, トリス  
 (2- (パーフルオロエチル) エチル) アミノシラン,  
 トリス (5, 5, 5-トリフルオロベンチル) アミノシ  
 ラン, トリス (3- (パーフルオロエチル) プロピル)  
 アミノシラン, トリス (2- (パーフルオロプロピル)  
 エチル) アミノシラン, トリス (パーフルオロプロピルメ  
 チル) アミノシラン, トリス (パーフルオロブチルメチ  
 ル) アミノシラン, トリス (6, 6, 6-トリフルオロ  
 ヘキシル) アミノシラン, トリス (4- (パーフルオロ  
 エチル) ブチル) アミノシラン, トリス (3-パーフル  
 オロプロピル) プロピル) アミノシラン, トリス (4-  
 (パーフルオロブチル) エチル) アミノシラン, トリス  
 (5- (パーフルオロベンチル) メチル) アミノシラ  
 ン, トリス (7, 7, 7-トリフルオロヘブチル) アミ  
 ノシラン, トリス (5- (パーフルオロエチルベンチ  
 ル) アミノシラン, トリス (4- (パーフルオロプロピ  
 ル) ブチル) アミノシラン, トリス (3- (パーフルオ  
 ロブチル) プロピル) アミノシラン, トリス (2- (パ  
 ーフルオロベンチル) エチル) アミノシラン, トリス  
 (パーフルオロヘキシルメチル) アミノシラン, トリス  
 (8, 8, 8-トリフルオロオクチル) アミノシラン,  
 トリス (6- (パーフルオロエチル) ヘキシル) アミノ  
 シラン, トリス (5- (パーフルオロプロピル) ベンチ  
 ル) アミノシラン, トリス (4- (パーフルオロブチ  
 ル) ブチル) アミノシラン, トリス (3- (パーフルオ  
 ロベンチル) ブチル) アミノシラン, トリス (2- (パ  
 ーフルオロヘキシル) エチル) アミノシラン, トリス  
 (パーフルオロヘブチルメチル) アミノシラン, トリス  
 (9, 9, 9-トリフルオロノニル) アミノシラン, ト  
 リス (7- (パーフルオロエチル) ヘブチル) アミノシ  
 ラン, トリス (6- (パーフルオロプロピル) ヘキシ  
 ル) アミノシラン, トリス (5- (パーフルオロブチ  
 ル) ベンチル) アミノシラン, トリス (4- (パーフル  
 オロベンチル) ブチル) アミノシラン, トリス (3-  
 (パーフルオロヘキシル) プロピル) アミノシラン, ト  
 リス (2- (パーフルオロヘブチル) エチル) アミノシ  
 ラン, トリス (パーフルオロオクチルメチル) トリアミ  
 ノシラン, トリス (10, 10, 10-トリフルオロデシル)  
 アミノシラン, トリス (3- (パーフルオロエチル) オ  
 クチル) アミノシラン, トリス (7- (パーフルオロブ  
 ロピル) ヘブチル) アミノシラン, トリス (6- (パー

フルオロブチル) ヘキシル) アミノシラン, トリス (5  
 - (パーフルオロベンチル) ベンチル) アミノシラン,  
 トリス (4- (パーフルオロヘキシル) ブチル) アミノ  
 シラン, トリス (3- (パーフルオロヘブチル) プロピ  
 ル) アミノシラン, トリス (2- (パーフルオロオクチ  
 ル) エチル) アミノシラン, トリス (パーフルオロノニ  
 ルメチル) アミノシラン, トリス (11, 11, 11-トリフ  
 ルオロウンデシル) アミノシラン, トリス (9- (パー  
 フルオロエチル) ノニル) アミノシラン, トリス (8-  
 (パーフルオロプロピル) オクチル) アミノシラン, ト  
 リス (7- (パーフルオロブチル) ヘブチル) アミノシ  
 ラン, トリス (6- (パーフルオロベンチル) ヘキシ  
 ル) アミノシラン, トリス (5- (パーフルオロヘキシ  
 ル) ベンチル) アミノシラン, トリス (4- (パーフル  
 オロヘブチル) ブチル) アミノシラン, トリス (3-  
 (パーフルオロオクチル) プロピル) アミノシラン, ト  
 リス (2- (パーフルオロノニル) エチル) アミノシラ  
 ン, トリス (パーフルオロデシルメチル) アミノシラ  
 ン, トリス (12, 12, 12-トリフルオロドデシル) アミ  
 ノシラン, トリス (10- (パーフルオロエチル) デシ  
 ル) アミノシラン, トリス (9- (パーフルオロプロピ  
 ル) ノニル) アミノシラン, トリス (8- (パーフルオ  
 ロブチル) オクチル) アミノシラン, トリス (7- (パ  
 ーフルオロベンチル) ヘブチル) アミノシラン, トリス  
 (6- (パーフルオロヘキシル) ヘキシル) アミノシラ  
 ン, トリス (5- (パーフルオロヘブチル) ベンチル)  
 アミノシラン, トリス (4- (パーフルオロオクチル)  
 ブチル) アミノシラン, トリス (3- (パーフルオロノ  
 ニル) プロピル) アミノシラン, トリス (2- (パーフ  
 ルオロデシル) エチル) アミノシラン, トリス (パーフ  
 ルオロウンデシルメチル) アミノシラン, トリス (13,  
 13, 13-トリフルオロトリデシル) アミノシラン, トリ  
 ス (11- (パーフルオロエチル) ウンデシル) アミノシ  
 ラン, トリス (10- (パーフルオロプロピル) デシル)  
 アミノシラン, トリス (9- (パーフルオロブチル) ノ  
 ニル) アミノシラン, トリス (8- (パーフルオロベン  
 チル) オクチル) アミノシラン, トリス (7- (パーフ  
 ルオロヘキシル) ヘブチル) アミノシラン, トリス (6  
 - (パーフルオロヘブチル) ヘキシル) アミノシラン,  
 トリス (5- (パーフルオロオクチル) ベンチル) アミ  
 ノシラン, トリス (4- (パーフルオロノニル) ブチ  
 ル) アミノシラン, トリス (3- (パーフルオロデシ  
 ル) プロピル) アミノシラン, トリス (2- (パーフル  
 オロウンデシル) エチル) アミノシラン, トリス (パー  
 フルオロドデシルメチル) アミノシラン, 2- (パーフル  
 オロヘブチル) エチルジアミノシラン, 2- (パーフルオ  
 ロヘブチル) エチル-メチル-ジアミノシラン, 2- (パ  
 ーフルオロヘブチル) エチル-プロピル-ジアミノシラ  
 ン, 2- (パーフルオロヘブチル) エチル-ブチル-ジ  
 アミノシラン, 2- (パーフルオロヘブチル) エチル-ベン

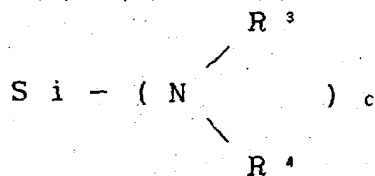
11

チル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ヘキシル-ジアミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) メチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -エチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ブチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -プロピル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ベンチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ヘキシル-アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジメチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルメチルエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルメチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルエチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-メチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ビス (メチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-トリス (メチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-エチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ビス (エチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-トリス (エチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-メチル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-プロピル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ブチル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ベンチル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ヘキシル-ジアミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) メチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -エチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ブチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -プロピル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ベンチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロヘプチル) エチル) -ヘキシル-アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジメチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルメチルエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルメチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルエチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチルジプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-メチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ビス (メチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-トリス (メチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-エチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-ビス (エチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロヘプチル) エチル-トリス (エチルアミノ) シラン.

12

-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロオクチル) エチル-ビス (メチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロオクチル) エチル-トリス (メチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロオクチル) エチル-エチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロオクチル) エチル-ビス (エチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロオクチル) エチル-トリス (エチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-メチル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-プロピル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-ベンチル-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-ヘキシル-ジアミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) メチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -エチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -ブチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -プロピル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -ベンチル-アミノシラン, ビス- (2- (パーフルオロノニル) エチル) -ヘキシル-アミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルジメチルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルメチルエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルメチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルジエチルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルエチルプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチルジプロピルアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-メチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-ビス (メチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-トリス (メチルアミノ) シラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-エチルアミノ-ジアミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-ビス (エチルアミノ) -アミノシラン, 2- (パーフルオロノニル) エチル-トリス (エチルアミノ) シラン.

本発明では、これらに限定されるのではなく、特許請求範囲に示される一般式のものであれば、本発明の目的を、達成できることは言うまでもない。また、本発明に於いて、オリゴマー、ポリマーとは、



で示される反応基同士が反応して形成されるオリゴマー、ポリマーを指す。これには、脱アンモニアによって



形成されるシラザン化合物も含まれる。

従って、使用するシラン化合物同士が無機コート膜との反応前、もしくは反応後結合し、ポリマー化することがありえるが、本発明の目的とするところの重合度を得るように調整すればなんら問題ない。また、目的に応じて、1種以上のシラン化合物を混合して用いてもよい。シラン化合物を無機コート膜に反応あるいは吸着させるには、Dip法、スピンナー法、スプレー法等により表面に塗布し、反応、吸着させる方法を用いることが出来るが、塗布膜厚を調整するためにシラン化合物を希釈するための溶媒が必要となる。また、表面との反応に寄与しなかったシラン化合物を洗浄するための溶媒も必要である。水酸基を有する水系、アルコール系の溶媒は、溶媒とシラン化合物が反応したり、溶解性、洗浄性が悪いいため、使用することが困難である。そのため、今までは人体に有害な溶媒、環境に有害な溶媒（例えばフロン）を使用することが一般的であった。フロンに関してはオゾン層破壊物質として世界的に全廃の動きがあり、環境保護の面からも使用を避ける事が望ましい。

また、Dip法、スピンナー法、スプレー法の場合、真空中で形成した無機コート膜を、真空槽内から取り出して新たな工程を増す必要があり、洗浄工程も付設しなければならず効率のとは言えない。従って、反応方法としては、真空雰囲気中あるいは大気中でシラン化合物のガスが無機コート膜と反応させる方法などを用いることが望ましい。Dip法などの場合、塗布中の雰囲気、例えば湿度、温度を最適にコントロールすることにより、反応速度が制御出来、また浸漬時間、液温、シラン化合物の濃度を調節することにより所望の処理膜を得ることが出来る。さらに、塗布後、コート膜の特性に影響を与えない程度の加熱や光照射を行うことにより反応を促進すればより効果的である。

気体のシラン化合物で処理する場合、真空槽内で無機コート膜を形成中、あるいは形成後にシラン化合物のガスを導入し、反応させてもよい。また、アルゴンや酸素等のプラズマ雰囲気中にシラン化合物のガスを導入し、反応性蒸着、反応性イオンプレーティング等を行うことも可能である。

シラン化合物と無機コート膜との反応性を高めるために前処理して、無機コート膜表面を、洗浄、薬品処理、プラズマ処理することはより効果的である。

反応に用いるシラン化合物は、単体もしくは混合で用いてもよく、溶媒で希釈したり、酸や塩基で前処理して使用することも可能である。

反応が終了後、大気中の水分子と反応したシラン化合物、コート膜表面との反応、吸着に寄与できなかったシラン化合物を洗浄により洗い流すことにより、処理前の反射防止特性などの外観が変わらない処理を行うことが出来る。いままで述べた処理は、二酸化珪素を主として含む無機コート膜表面に可能である。

#### 〔作用〕

無機コート膜、たとえば、二酸化珪素膜などでは、その表面に極性の大きな-OH基が露出しており、これが水滴中に含まれる不純物を吸着し易いため、ヤケが起こると説明できる。従って、無機コート膜表面を極性の小さな、あるいは撥水性の基で置換することにより、ヤケの防止が出来る。

#### 〔実施例〕

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）製樹脂からなる合成樹脂製レンズをアセトンで洗浄し、室温で5分間、5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて表面処理を行い、以下に述べるコーティング液をディッピング法により、液温5℃、引き上げ速度40cm/minの条件で塗布した。次に熱風乾燥炉中で80℃で30分、130℃で2時間加熱硬化させた。

コーティング液は次の様にして作製した。

20 攪拌装置を備えた反応容器中にエタノール206g、エタノール分散コロイダルシリカ396g（触媒化成工業株式会社製“オスカル1232”固形分30%）、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物312g、フローコントロール剤0.2部（日本ユニカー（株）製“L-7604”）及び0.05N酢酸水溶液86gを加え、室温で3時間攪拌をし、コーティング液とした。

上記のようにして得られたレンズを真空槽内にセットし、真空蒸着法により、基板温度50℃で、樹脂表面に反射防止処理を行った。膜構成は、レンズ側から $\text{SiO}_2$ が $\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 層と $\text{SiO}_2$ 層の合計膜厚が $\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 層が $\lambda/4$ 、最上層の $\text{SiO}_2$ が $\lambda/4$ とした（ここで $\lambda=520\text{nm}$ ）。次にこのレンズをアセトンで洗浄し、十分乾燥させた後、液温20℃の2-（パーフルオロオクチル）エチルトリアミノシラン、を1wt%含む1、1、2-トリクロロ-1、2、2-トリフルオロエタン溶液に5分間浸漬した。浸漬後、相対湿度50%、温度50℃雰囲気中に取り出し、10分間放置した。その後、1、1、2-トリクロロ-1、2、2-トリフルオロエタンにより洗浄を行った。洗浄後のレンズの外観、反射防止の特性に、大きな変化はみられなかった。

得られたコート膜の評価方法は、以下に示す方法を用いた。

① ヤケ性：水道水をコート膜表面にたらし乾燥させた後、布で残留物を拭き取った。残留物が残ればC、完全に拭き取ればA、一部残ればBと評価した。

② 接触角：接触角計（協和科学株式会社製CA-D型）を用いて液滴法（純水）により測定した。

③ 温水試験：80℃の温度に5時間浸漬後①と同様にヤケ性の試験を行った。

50 （実施例2）

ジエチレングリコールビス(アシルカーボネート)製樹脂からなる合成樹脂製レンズをアセトンで洗浄し、その後、真空蒸着法により基板温度50℃で、樹脂表面に反射防止処理を行った。反射防止処理は実施例1と同様の処理を行い、処理後イソプロピルアルコールで洗浄を行った。次にこのレンズを実施例1で用いた処理液で実施例1と同様に処理した。

洗浄後のレンズの外観、反射防止の特性に大きな変化は見られなかった。

#### (実施例3)

実施例1で用いた反射防止層の最上層である二酸化珪素を、次のようにして形成した。電子銃を用いて、二酸化珪素を溶解しながら、アルゴンとビス(パーフルオロプロピルメチル)ジアミノシランを9:1に混合した気体を、真空度が0.01Torrになるよう、真空槽内に導入し、13.5GHzの高周波電場により、雰囲気をプラズマ化した。基板には300V直流電圧を印加し、高周波出力300Wで反応性イオンブレイティングを行いながら二酸化珪素層を形成した。

#### (実施例4)

実施例1で得られたレンズに、実施例1と同様に反射防止処理を行い、その後、ビス-(2-パーフルオロヘプチル)エチル-1-ブチル-アミノシランを5wt%含む1、1、2、-トリクロロ-1、2、2-トリフルオロエタン溶液に1分間浸漬した。浸漬後、相対湿度70%、温度60℃雰囲気中に取り出し、5分間放置した。放置後テトラヒドロフランにより洗浄を行った。洗浄後の外観は処理前とほとんど変化がなかった。

#### (比較例1)

実施例1で用いた処理前の反射防止膜付きレンズを液温15℃のジメチルジクロロシラン98%溶液に、1分間浸漬した。浸漬後、湿度60%、温度25℃の雰囲気中で、10cm/秒の速度でレンズを引き上げた。引き上げ後、トリクロロエチレンにより洗浄を行った。

#### (比較例2)

実施例1で用いた処理前の反射防止膜付レンズを、ジメチルジエトキシシラン50gとイソプロピルアルコール450g、及び0.05N塩酸20gを混合した液温10℃の溶液に3分間浸漬した。浸漬後、湿度75%、温度50℃の雰囲気中で15分間放置し、その後アセトンにより洗浄を行った。

#### (比較例3)

実施例1で得られたシラン化合物による処理を行う前の反射防止膜付きの合成樹脂製レンズを比較例3とした。上記、実施例1~4、比較例1~3の評価結果をまとめて表1に示した。

#### 〔発明の効果〕

無機コート膜表面に、水に対する静止接触角が101度以上の撥水性を持たせた事により、表面エネルギーが低下し、水及び水中の不純物との親和性が低下し、ヤケ現象を防止することが出来た。さらに表面エネルギーの低下に伴い、人体から分泌される汗、脂肪又は食用油等の有機物による汚れも、ティッシュペーパー等で拭くだけで簡単に除去することが出来た。また、本発明で用いる物質は、他の表面処理剤と比較して低温での反応性も十分で、表面処理の持続性も良いことが判った。

さらに、気体のシラン化合物を反応させる方法を用いると溶剤(例えばフロン)を使用する必要がなくなり、地球に優しい処理が可能となる。

本発明は、合成樹脂製眼鏡レンズ、精密機器用光学レンズ、表示パネル、時計用カバーガラス、窓ガラス等無機コート膜を使用した製品に適用できる方法であり、その用途は更に拡大されるであろう。

表 1

	ヤケ性	接触角	温水拭鍵
実施例1	A	110°	A
2	A	109°	A
3	A	105°	A
4	A	112°	A
比較例1	A	90°	B
2	A	91°	D
3	C	20°	C

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成11年（1999）8月9日

【公告番号】特公平7-119842

【公告日】平成7年（1995）12月20日

【年通号数】特許公報7-2997

【出願番号】特願昭62-132630

【特許番号】2139020

【国際特許分類第6版】

G02B 1/11

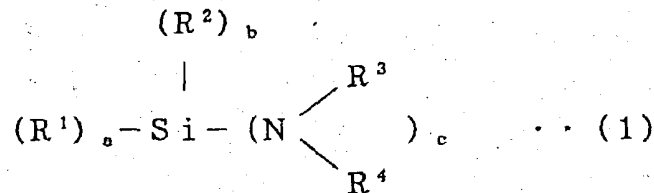
【F I】

G02B 1/10 A

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 基板上方に設けられた最表層が主として二酸化珪素からなる単層または多層の無機コート膜に、下記（1）式で示されるシラン化合物あるいはそのオリゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を反応あるいは吸着させ、かつ下記（1）式で示されるシラン化合物あるいはそのオ＊

＊ リゴマー、もしくはポリマーを少なくとも1種以上含む組成物を反応あるいは吸着させた前記無機コート膜の表面の水に対する静止接触角が101度以上であることを特徴とする無機コート膜を有する光学物品。



（ここでR<sup>1</sup> はフッ素を含む有機基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は水素または有機基、a、b、cはそれぞれ次の範囲である。1 ≤ a ≤ 3、0 ≤ b ≤ 2、1 ≤ c ≤ 3）

2 前記無機コート膜は、合成樹脂製レンズ、またはハードコート層を有する合成樹脂製レンズ上に形成された反射防止膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無機コート膜を有する光学物品。」と補正する。

2 第16欄7行～13行「無機コート……が出来た。」を「最表層が陽イオンを含まない主として二酸化珪素からなる無機コート膜の表面に、水に対する静止接

触角が101度以上の撥水性を持たせたことにより、この無機コート膜表面の表面エネルギーを低下させて、この無機コート膜表面と水及び水中の不純物との親和性を低下させることができる。この結果、この無機コート膜を有する光学物品におけるヤケ現象を防止することができる。また、この無機コート膜表面の表面エネルギーを低下させることで、人体から分泌される汗、脂肪又は食用油等の有機物による汚れも、ティッシュペーパー等で拭くだけで簡単に除去することができるという効果もある。」と補正する。